

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87403

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 3		C 0 8 J 7/00	3 0 3
B 0 5 D 1/04			B 0 5 D 1/04	J
3/06			3/06	D
5/12			5/12	B
7/02			7/02	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-245950

(22)出願日 平成7年(1995)9月25日

(71)出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 白岩 徹男

大阪府寝屋川市松屋町13-1-1106

(72)発明者 岩田 顯範

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74)代理人 弁理士 薦田 璋子 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂成形体の導電性改良方法および樹脂製被塗物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 無機系導電性物質を含有したプライマーを使用しない、かつ生産性に優れた樹脂成形体の導電性改良方法および該方法を利用した樹脂製被塗物の製造方法を提供する。

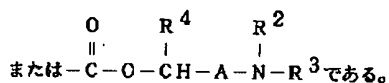
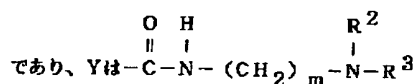
【解決手段】 樹脂成形体に、皮膜形成成分と下記一般



式(1)で表わされる含窒素化合物とを含有する塗料を塗布し、得られた塗膜の表面をコロナ放電処理する。さらに、この導電性が向上した塗膜に、荷電を有する塗料を噴霧、付着させて静電塗装する。


【化1】

[式中、 R^1 は炭素数5～21のアルキル基またはアルケニル基



R^2 および R^3 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基であって両者は互いに同一でも異なってもよい。 m は2～3を示す。

R^4 は-Hまたは- CH_3 である。

Aは- $(\text{CH}_2)_n$ -または- CH_2 --を表わし、

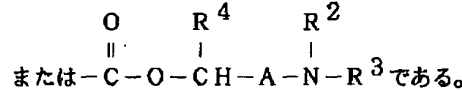
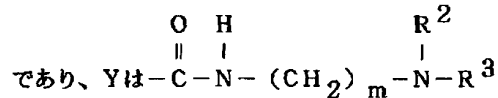
ここで n は1～5である。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂成形体に、皮膜形成成分と下記一般式 (1) で表わされる含窒素化合物とを含有する塗料を *




〔式中、 R^1 は炭素数 5～21 のアルキル基またはアルケニル基



R^2 および R^3 はそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基であって

両者は互いに同一でも異なってもよい。 m は 2～3 を示す。

R^4 は $-H$ または $-CH_3$ である。

A は $-(CH_2)_n-$ または $-CH_2-$  を表わし、

ここで n は 1～5 である。】

【請求項 2】 一般式 (1) で表わされる含窒素化合物の配合量が、前記皮膜形成成分 100 重量部に対して、0.01～10 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 コロナ放電処理が高電圧パルスを利用するコロナ放電処理であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法で得られた樹脂成形体の塗膜に、荷電を有する塗料を噴霧、付着させて静電塗装することを特徴とする樹脂製被塗物の製造方法。

【請求項 5】 樹脂成形体が自動車用部品であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹脂成形体の導電性改良方法および該方法を利用した樹脂製被塗物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の樹脂成形体の塗装方法としては、例えば、特開平 6-165966 号記載のように、ポリプロピレン製被塗物に、導電性カーボンブラック、グラファイト等の無機系導電性物質を含有した導電性プライマーを塗装し、導電性を持たせてから静電塗装を行なう方法がある。

【0003】しかしながら、特開平 6-165966 号記載のように、ポリプロピレン製被塗物表面に、導電性カーボンブラック、グラファイト等の導電性物質を均等に分布させるために、これらの導電性物質をプライマーに大量に添加する必要がある。このことから、導電性物

* 塗布し、得られた塗膜の表面をコロナ放電処理すること
を特徴とする樹脂成形体の導電性改良方法。

【化 1】

※質の分散安定性や、コスト面に問題があった。

【0004】また、最近になって、含窒素化合物を樹脂成形体原料に練り込み、その混練物を成形し、得られた成形体の表面を減圧プラズマ処理する方法が開示されている (特開平 7-173308 号)。

【0005】しかしながら、この方法においては、プラズマ処理がバッチ式のため、連続処理には適さなく、大量生産の生産性には問題が残っていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来法の欠点を解消し、無機系導電性物質を含有したプライマーを使用しない、かつ、生産性に優れた、樹脂成形体の導電性改良方法および該方法を利用した樹脂製被塗物の製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

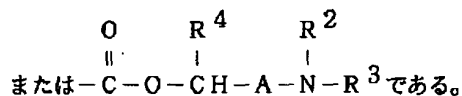
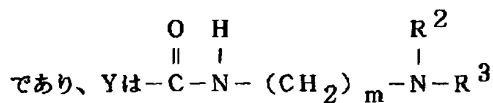
【課題を解決するための手段】本発明では、樹脂成形体に特定の含窒素化合物を含有する塗料を塗布し、得られた塗膜の表面をコロナ放電処理することにより、塗膜の導電性を向上させて該塗膜を静電塗装特性に適したものに改質し得ることを見出し、上記課題を解決した。

【0008】すなわち、本願の第 1 発明は、樹脂成形体に、皮膜形成成分と下記一般式 (1) で表わされる含窒素化合物とを含有する塗料を塗布し、得られた塗膜の表面をコロナ放電処理する工程 (工程 1) を含み、塗膜の導電性を向上させることにより樹脂成形体の導電性を改良する方法である。さらに、本願の第 2 発明は、工程 1 で得られた塗膜に、荷電を有する塗料を噴霧、付着させて静電塗装する工程 (工程 2) を含むことを特徴とする樹脂製被塗物の製造方法である。

【化 2】




[式中、 R^1 は炭素数5～21のアルキル基またはアルケニル基



R^2 および R^3 はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基であって

両者は互いに同一でも異なってもよい。 m は2～3を示す。

R^4 は $-H$ または $-CH_3$ である。

A は $-(CH_2)_n-$ または $-CH_2-$  を表わし、

ここで n は1～5である。]

本発明の方法では、塗膜形成後、塗膜表層に存在する一般式(1)で表わされる含窒素化合物が、コロナ放電処理によって、より表層に存在しやすくなり、さらに一部が4級化される等の相乗効果により、塗膜の表面抵抗が低下すると考えられ、導電性の改良された品質のよい樹脂成形体を得ることができる。さらに、コロナ放電処理による表面改質効果も加わって、塗着性に優れた静電塗装が可能となる。

【0009】また、コロナ放電処理が常圧で行なわれるため、連続処理が可能であり、生産性に優れている。

【0010】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、 R^1 は炭素数5～21のアルキル基またはアルケニル基であり、好ましくは炭素数7～17のアルキル基またはアルケニル基であり、特に好ましくは炭素数9～15のアルキル基またはアルケニル基である。

【0011】一般式(1)で表わされる含窒素化合物としては、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルヘキササンアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルヘキササンアミド、N,N-ジエチルアミノエチルヘキササンアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルオクタナアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルオクタナアミド、N,N-ジエチルアミノエチルオクタナアミド、N,N-ジブチルアミノプロピルオクタナアミド、N,N-ジブチルアミノエチルオクタナアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルデカンアミド、N,N-ジメチルアミノエチルデカンアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルデカンアミド、N,N-ジエチルアミノエチルデカンアミド、N,N-ジブチルアミノプロピルデカンアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルデカンアミド、N,N-ジメチルアミノエチルデカンアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルデカンアミド、N,N-ジエチルアミノエチルデカンアミド、N,N-ジブチルアミ

* ノプロビルドデカンアミド、N,N-ジブチルアミノエチルデカンアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルテトラデカンアミド、N,N-ジメチルアミノエチルテトラデカンアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルテトラデカンアミド、N,N-ジエチルアミノエチルテトラデカンアミド、N,N-ジブチルアミノプロピルテトラデカンアミド、N,N-ジブチルアミノエチルテトラデカンアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルヘキサデカンアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルヘキサデカンアミド、N,N-ジメチルアミノエチルヘキサデカンアミド、N,N-ジエチルアミノエチルヘキサデカンアミド、N,N-ジブチルアミノプロピルヘキサデカンアミド、N,N-ジブチルアミノエチルヘキサデカンアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル-9-オクタデセンアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルオクタデカンアミド、N,N-ジメチルアミノエチルオクタデカンアミド、N,N-ジエチルアミノプロピルオクタデカンアミド、N,N-ジエチルアミノエチルオクタデカンアミド、N,N-ジブチルアミノプロピルオクタデカンアミド、N,N-ジブチルアミノエチルオクタデカンアミド等のアミドアミン類、ヘキサン酸2-ジメチルアミノエタノール、ヘキサン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ヘキサン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、オクタン酸2-ジメチルアミノエタノール、オクタン酸2-ジエチルアミノエタノール、オクタン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、オクタン酸1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、デカン酸2-ジメチルアミノエタノール、デカン酸2-ジブチルアミノエタノール、デカン酸3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、デカン酸1-ジブチルアミノ-2-プロパノール、ウンデシル酸2-ジメチルアミノエタノール、ウンデシル酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ウンデシル酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、

20

30

40

* 50

ウンデシル酸6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、ドデカン酸2-ジメチルアミノエタノール、ドデカン酸2-ジエチルアミノエタノール、ドデカン酸2-ジブチルアミノエタノール、ドデカン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ドデカン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ドデカン酸4-ジメチルアミノフェニルアルコール、テトラデカン酸2-ジメチルアミノエタノール、テトラデカン酸2-ジエチルアミノエタノール、テトラデカン酸3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、テトラデカン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ペンタデカン酸2-ジメチルアミノエタノール、ペンタデカン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ペンタデカン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ヘキサデカン酸2-ジメチルアミノエタノール、ヘキサデカン酸2-ジブチルアミノエタノール、ヘキサデカン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ヘキサデカン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、ヘキサデカン酸4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、オクタデカン酸2-ジメチルアミノエタノール、オクタデカン酸2-ジエチルアミノエタノール、オクタデカン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、オクタデカン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、9-オクタデセン酸2-ジエチルアミノエタノール、9-オクタデセン酸3-ジブチルアミノ-1-プロパノール、ドコサン酸2-ジメチルアミノエタノール、ドコサン酸3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、ドコサン酸1-ジメチルアミノ-2-プロパノール等の脂肪酸エステル類が挙げられる。

【0012】前記アミドアミン類は、炭素数6~22の脂肪酸モノカルボン酸と、N、N-ジメチルアミノプロピルアミン、N、N-ジメチルアミノエチルアミン、N、N-ジエチルアミノプロピルアミン、N、N-ジエチルアミノエチルアミン、N、N-ジブチルアミノプロピルアミン、N、N-ジブチルアミノエチルアミン等のN、N-ジアルキルアミノアルキルアミンとの反応により得られる。その反応は、公知のアミド生成の反応方法により行なわれる。すなわち、140~200℃の温度下にて加熱することにより、反応は進行する。反応の進行度合いは、全アミン値、三級アミン値および酸価の測定によりチェックする。

【0013】前記脂肪酸エステル類は、炭素数6~22の脂肪酸モノカルボン酸と、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジブチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、3-ジブチルアミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、1-ジブチルアミノ-2-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、6-ジメチルアミノ-1-ヘキサノール、4-ジメチルアミノフェニルアル

コール等のN、N-ジアルキルアミノアルコールとの反応により得られる。その反応は、公知のエステル生成の反応方法により行なわれる。すなわち、140~230℃の温度下にて加熱することにより、反応は進行する。反応の進行度合いは、酸価の測定によりチェックする。

【0014】本発明の方法にて使用する塗料は、皮膜形成成分を含有している。この皮膜形成成分は、基体樹脂と硬化剤からなるものである。ただし、硬化剤を含有していない、熱可塑性樹脂や、自己硬化性の基体樹脂を含む塗料では、皮膜形成成分は、基体樹脂そのものとなる。

【0015】基体樹脂の具体例としては、塩素化ポリオレフィン、アクリル、ポリエステル、アルキッド、エポキシ、ウレタン、ポリアクリレート等の塗料に通常用いられているものが挙げられる。

【0016】硬化剤の具体例としては、ポリイソシアネート、ポリアミン、メラミン、多塩基酸およびポリエポキシなどの多官能性の化合物または樹脂が挙げられる。なお、上述した自己硬化性の基体樹脂では、例えばポリアクリレートのように、基体樹脂中に硬化剤の部分を含む。

【0017】塗料は、溶剤、顔料、触媒および添加剤が必要に応じて含有することができる。一般に塗料において、これらの成分は、その形態や目的により、含んだり含まなかったりすることが知られている。なお、溶剤としては、特に限定されことなく、例えば汎用の有機溶剤及び水を使用できる。また、顔料、触媒および添加剤についても特にその種類が限定されるものではない。

【0018】一般式(1)で表わされる含窒素化合物の使用量は、皮膜形成成分100重量部に対して0.01~10重量部、好ましくは0.05~7重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部未満の場合は、できあがった樹脂成形体表面の塗膜の導電性が充分でない。また、10重量部を超える添加は、導電性の向上には好ましいが、塗料塗膜の物性劣化および塗膜表面でブリードを生じるので、大きな利点はない。

【0019】本発明で用いる塗料を得る方法は特に限定されない。一般的には、帯電防止性を有しない塗料(以下、原料塗料という。)に、一般式(1)で表わされる含窒素化合物の所定量をそのまま又は溶剤に溶解もしくは分散させたものを加えることにより得られる。もちろん、基体樹脂や硬化剤などの塗料原料と一般式(1)で現わされる含窒素化合物とを一緒に加えて塗料を製造することも可能である。

【0020】一般式(1)で表わされる含窒素化合物を含有する塗料の塗装方法としては、スプレー塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ロール塗装、流し塗装等の公知の方法を用いる。

【0021】樹脂成形体の塗装に使用する塗料形態としては、常温硬化タイプ、ラッカータイプ、熱硬化タイプ

10

20

30

40

50

で、有機溶剤系塗料、水性塗料、粉体塗料等の通常用いられている塗料形態がいずれも使用できる。場合によっては、塗膜の付着強度を上げるために、塗装前に樹脂成形体に前処理をしておいてもよい。この前処理としては、水洗、溶剤洗浄、火炎処理、コロナ放電処理、減圧プラズマ処理等の公知の方法が挙げられる。

【0022】樹脂成形体に塗装する際の塗装膜厚および乾燥条件は、それぞれの原料塗料の乾燥条件に準ずる。例えば、塩素化ポリオレフィンを基体樹脂とした、硬化剤を含まないプライマー塗料として使用する場合には、膜厚が5～15 μm で、乾燥は50～80℃で10分程度である。また、未乾燥のプライマーにトップコートを塗装し一体で加熱する、いわゆるウェットオンウェットによる塗装の場合も同様の条件である。基体樹脂としてアクリルまたはポリエステルを用い、硬化剤としてポリイソシアネートを用いた塗料では、膜厚が20～40 μm で、乾燥は80～90℃で20～40分程度である。基体樹脂としてアクリルまたはポリエステルを用い、硬化剤としてメラミンを用いた塗料では、膜厚が20～40 μm で、乾燥は100～120℃で20～40分程度である。

【0023】樹脂成形体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン系共重合ゴム含有ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、フェノール樹脂等の表面抵抗値の高い樹脂の成形体がいずれも使用できる。あるいは、金属、セラミック、木材に前記樹脂をコーティングしたものもよい。

【0024】また、上記樹脂に帯電防止剤等を練り込み、成形した後、場合によってコロナ放電処理や減圧プラズマ処理、火炎処理等の表面処理をして表面抵抗が $10^{13}\Omega$ 未満にならしめた樹脂成形体も使用できる。

【0025】この表面抵抗が $10^{13}\Omega$ 未満の樹脂成形体を使用する場合、工程1において、一般式(1)で表わされる含窒素化合物を含有する塗料の塗装方法としては、静電塗装を実施してもよい。

【0026】樹脂成形体の形状としては、3次元形状を有する成形体、シート、フィルム等のいずれの形状であってもよい。

【0027】前記樹脂成形体として、具体的には、自動車部品、家電用ハウジング等が挙げられる。

【0028】自動車部品としては、サイドモール、バンパー、マットガード等が挙げられる。

【0029】コロナ放電処理方法としては、常圧において、2つの導体間に高電圧を印加すると発生するコロナを、被処理物(成形体)の表面に接触させる方法を用いる。その処理条件は、コロナ放電が発生する条件であればよく、例えば、印加電圧が10～300KV程度で、処理時間が1～600秒間であればよい。

【0030】特に、バンパー等の大型成形品をコロナ放電処理する場合には、例えば、図1に示すような、高電圧パルスを利用するコロナ放電処理装置を用いればよい。この装置は図2に示す高電圧パルス回路を使用するため、スパークが起こりにくく、電極間の距離を大きくすることができるので、大型成形品の処理が可能である。

【0031】このコロナ放電処理装置について、以下に説明する。

10 【0032】図1は、コロナ放電処理装置の外観構造を表わしている。樹脂成形品10として、概略コ字形をなす自動車用のバンパーを用い、この樹脂成形品10の表面にコロナ放電処理を施す。多数の樹脂成形品10が、2本のレール状に敷設されたローラコンベア70の上を並んで送られる。ローラコンベア70は、対向電極20の上に設置されており、絶縁性樹脂などで形成されている。対向電極20は、樹脂成形品10の下端形状に沿う断面コ字形をなす板材からなり、対向電極20の上面は誘電体60で覆われている。

20 【0033】樹脂成形品10の走行経路の上方には、コ字形に屈曲した細い帯板状をなす放電電極40が一定間隔毎に並んでいる。放電電極40の下端縁形状は、樹脂成形品10の上端縁形状とおおまかに対応している程度であり、放電電極40の下端縁と対向電極20の表面はほぼ平行に配置され、数10cm程度の間隔があいている。放電電極40の上部は、細帯状の接続金具42で支持されるとともに電気的に一体連結されている。放電電極40は、接続金具42にボルト等で着脱自在に取り付けられ、必要に応じて、放電電極40の取付ピッチを変更できるようになっている。接続金具42は、その両端がフレーム44に取り付けられている。また、接続金具42には、高圧ケーブルなどを経て、高電圧パルス発生装置500が接続されている。

【0034】したがって、対向電極20の上で、ローラコンベア70に搭載された樹脂成形品10が、放電電極40の下を移送されるとともに、放電電極40と対向電極20の間に高電圧パルスを印加して、コロナ放電を発生させ、樹脂成形品10の表面にコロナ放電処理を施すことができる。

40 【0035】図2は、コロナ放電処理装置の回路構造を表わしている。樹脂成形品10は対向電極20の上に誘電体60を介して搭載され、樹脂成形品10の上方には放電電極40が配置されている。放電電極40と対向電極20の間の距離Wが極間距離となる。放電電極40と対向電極20につながる回路には、パルス形成回路52と高電圧電源50が設けられている。高電圧電源50は、通常の各種高電圧装置と同様に、低圧の直流電源から所望の高電圧電流が生成できるものである。パルス形成回路52の回路定数などの条件を適当に設定することにより、所望の特性を示す高電圧パルスが、放電電極4

0と対向電極20の間に加えられることになる。

【0036】高電圧パルスにより発生させるコロナ放電処理方法の処理条件は、(特開平5-339397号記載のように)パルス幅が1μsec以上、[印加電圧(波高値)/放電電極と対向電極との電極間の距離]で表わされる平均電界強度が4~20KV/cm、パルス頻度が10pps以上の高電圧パルスである。処理時間は、1~600秒間であればよい。

【0037】本発明において、場合によって、工程1の後にさらに一般式(1)で表わされる含窒素化合物を含有する塗料を塗布し、得られた塗膜の表面をコロナ放電処理してもよい。その際の塗装方法として、静電塗装も可能である。

【0038】次に、工程2における静電塗装方法としては、電気遠心力エア、エアレス霧化式塗装機等による方法がいずれも使用でき、印加電圧は-30KV~-120KV程度である。また、静電塗装に使用する塗料の種類は、ウレタン系、アクリル系、アルキッド系、メラミン系等の通常用いられている塗料がいずれも使用できる。

【0039】

【実施例】

実施例1~23

(工程1)表1に示すように、一般式(1)で表わされる含窒素化合物の所定量を含有する塗料を調製し、該塗 *

*料をイソプロピルアルコールで洗浄・脱脂したポリプロピレン樹脂成形体(三井石油化学製、M-4800、150mm×60mm×3mm)に塗装、乾燥した後、この樹脂成形体の表面をコロナ放電処理して、テストピースを得た。直ちに、このテストピースの表面抵抗を測定し、塗膜状態を観察した。さらに、得られた塗膜の耐衝撃性を測定した。

【0040】(工程2)次に、上記で得たテストピースをアースし、静電圧-40KV、レシプロストローク400mm、吹き付け距離300mm、コンベア速度2.2m/分の塗装機(ランズバーク・ゲマ社製、μμBEL30φ)で、メラミン系塗料(日本ビーケミカル社製、R-320)を静電塗装し、120℃で30分間乾燥後、膜厚、塗着効率および付着性を測定した。

【0041】比較例1~10

実施例1~23と同様に行なった。

【0042】次に、実施例1~23および比較例1~10の結果を、表1および表2にそれぞれ示す。これらの表から明らかなように、本発明における塗膜物性、導電性および塗着効率の優れた効果が確認された。さらに、実施例1~23においては、塗膜の耐衝撃性が優れることが分った。

【0043】

【表1】

実施例	工 程 1							工 程 2				
	一般式(1)で表わされる含窒素化合物		原料塗料 *3	コロナ放電処理 *4	表面抵抗(Ω) *5	塗膜状態 *6	耐衝撃性 *7	膜厚(μm) *8	塗着効率(%) *9	塗膜状態 *6	付着性	
	種類*1	量*2									1次付着*10	2次付着*11
1	A	3	T-1	S-2	8.5×10 ¹¹	○	○	30	75	○	○	○
2	B	3	T-1	S-2	6.4×10 ¹¹	○	○	31	76	○	○	○
3	C	3	T-3	S-2	7.1×10 ¹¹	○	◎	31	76	○	○	○
4	D	3	T-3	S-2	4.0×10 ¹¹	○	◎	32	77	○	○	○
5	E	3	T-3	S-1	4.3×10 ¹¹	○	◎	32	77	○	○	○
6	F	3	T-1	S-1	1.5×10 ¹⁰	○	○	34	78	○	○	○
7	F	3	T-1	S-2	7.8×10 ¹⁰	○	○	35	82	○	○	○
8	F	3	T-2	S-1	9.1×10 ¹⁰	○	◎	35	82	○	○	○
9	G	3	T-1	S-2	8.9×10 ¹⁰	○	○	35	82	○	○	○
10	H	3	T-2	S-2	6.0×10 ¹⁰	○	◎	36	83	○	○	○
11	I	3	T-2	S-2	7.1×10 ¹⁰	○	◎	35	82	○	○	○
12	F	0.08	T-1	S-2	8.0×10 ¹¹	○	○	30	75	○	○	○
13	F	0.5	T-1	S-2	4.5×10 ¹⁰	○	○	32	77	○	○	○
14	F	5	T-1	S-2	5.3×10 ¹⁰	○	◎	36	83	○	○	○
15	F	8	T-1	S-2	3.4×10 ¹⁰	○	◎	36	83	○	○	○
16	J	3	T-1	S-2	9.2×10 ¹⁰	○	○	35	82	○	○	○
17	J	0.5	T-1	S-2	5.1×10 ¹¹	○	○	32	77	○	○	○
18	J	8	T-1	S-2	7.6×10 ¹⁰	○	◎	35	82	○	○	○
19	K	3	T-1	S-2	1.0×10 ¹¹	○	◎	34	79	○	○	○
20	L	3	T-1	S-1	1.2×10 ¹¹	○	○	34	79	○	○	○
21	M	3	T-1	S-2	3.5×10 ¹¹	○	◎	32	77	○	○	○
22	N	3	T-1	S-2	3.9×10 ¹¹	○	○	32	77	○	○	○
23	O	3	T-1	S-2	6.9×10 ¹¹	○	○	31	76	○	○	○

*1 A: N, N-ジメチルアミノプロピルヘキサナムイド

B: N, N-ジエチルアミノプロピルオクタナムイド

*C: オクタ酸2-ジエチルアミノエタノール

D: N, N-ジエチルアミノエチルデカンアミド

*50 E: デカン酸2-ジブチルアミノエタノール

F: N, N-ジエチルアミノプロピルデカンアミド
 G: ドデカン酸2-ジメチルアミノエタノール
 H: N, N-ジメチルアミノプロピルデカンアミド
 I: ドデカン酸2-ジブチルアミノエタノール
 J: テトラデカン酸3-ジエチルアミノ-1-プロパノール
 K: N, N-ジブチルアミノエチルヘキサデカンアミド
 L: ヘキサデカン酸4-ジメチルアミノ-1-ブタノール
 M: N, N-ジエチルアミノプロピルオクタデカンアミド
 N: M/9-オクタデセン酸2-ジエチルアミノエタノール=1/1 (w t / w t) の混合物
 O: ドコサン酸2-ジメチルアミノエタノール
 * 2 塗料中の、皮膜形成成分100重量部に対する重量部
 * 3 T-1: 日本ビーケミカル社製プライマー塗料R B-195
 基体樹脂: 塩素化ポリオレフィン
 硬化剤: なし
 なお、この場合、塗装は、乾燥膜厚約10 μ mとなるようにエアスプレーで行ない、乾燥は、50℃で10分間行なった。
 T-2: 日本ビーケミカル社製塗料R-215
 基体樹脂: ポリエステルとアクリル
 硬化剤: ポリイソシアネート
 なお、この場合、塗装は、乾燥膜厚約20 μ mとなるようにエアスプレーで行ない、乾燥は、約10分間セッティングした後、80℃で30分間行なった。
 T-3: 日本ビーケミカル社製塗料R-207
 基体樹脂: アクリル
 硬化剤: メラミン
 なお、この場合、塗装は、乾燥膜厚約20 μ mとなるようにエアスプレーで行ない、乾燥は、約10分間セッテ *

$$\text{塗着効率 (\%)} = \frac{(\text{テストピースの塗装後の重量} - \text{テストピースの塗装前の重量})}{\text{吐出した塗料の絶乾重量}} \times 100$$

* 10 片刃カミソリを用い、静電塗装されたテストピース表面に2mm間隔のゴバン目を100個作り、その上にセロハン粘着テープ(JIS Z1522)を充分圧着し、90°方向に一気に引き剥し、剥離状態を調べた。

【0045】○: 剥がれず

×: 剥がれあり

※

* イングした後、120℃で30分間行なった。

* 4 S-1: コロナ放電処理

(処理条件): 樹脂成形体表面の塗膜面を、印加電圧30KVで、20秒間コロナ放電処理をした。なお、電極間距離は1cmである。(高周波電源: 春日電気社製、高周波電源装置HFS-203)

S-2: 高電圧パルスを利用するコロナ放電処理

(処理条件): 樹脂成形体表面の塗膜面を、印加電圧190KVで、20秒間コロナ放電処理をした。なお、電極間距離は35cmである。(図1のコロナ放電処理装置を使用した。)

* 5 コロナ処理直後の表面抵抗は、アドバンテスト社製の超高抵抗計R8340型を用いて、印加電圧500Vで電圧をかけてから1分後に測定した。(湿度65%、気温20℃)

* 6 塗膜状態は、目視で、肌、つや、塗膜異常(ハジキ、ヘコミ、色むら)を調べた。

○: 異常なし

×: 異常あり

20 * 7 耐衝撃性は、デュボン式衝撃試験器を用いて、荷重1kg、撃芯の直径1/2インチの条件で試験片の塗膜面に衝撃を与え、塗膜に異常を生じない落下距離を調べた。塗膜に異常を生じない落下距離と評価基準は以下の通り。

【0044】◎: 優良(>50cm)

○: 良好(50cm)

△: 実用上問題なし(45cm)

×: 不良(<45cm)

* 8 膜厚は、樹脂成形体表面の顕微鏡観察により、肉眼で測定した。

* 9 塗着効率は、塗装前後の重量差と吐出した塗料の絶乾重量との関係より、以下の式で求めた。

【数1】

※ * 11 静電塗装されたテストピースを40℃の水中に240時間浸漬した後、

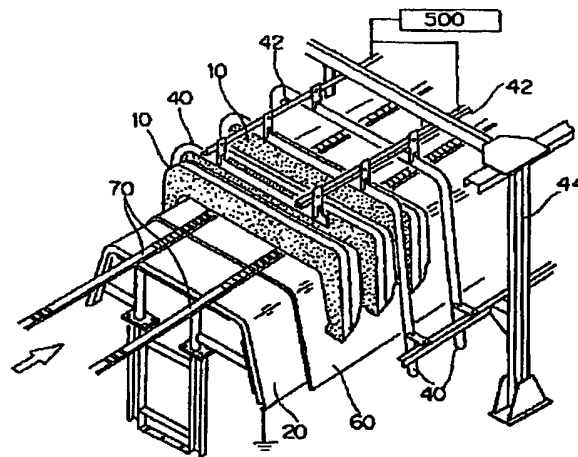
40 * 10と同様の方法にて、剥離状態を調べた。

○: 剥がれず

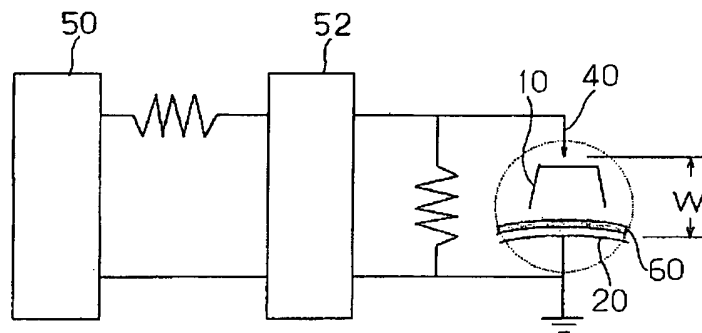
×: 剥がれあり

【表2】

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/24	3 0 3		B 0 5 D 7/24	3 0 3 E
C 0 8 J 7/04			C 0 8 J 7/04	D

(72) 発明者 宮副 聖吾
 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
 イント株式会社内

比較例	工 程 1							工 程 2				
	一般式(1)で表わされる含窒素化合物		原料塗料 *3	コロナ放電処理 *4	表面抵抗 (Ω) *5	塗膜状態 *6	耐衝撃性 *7	膜厚 (μm) *8	塗着効率 (%) *9	塗膜状態 *6	付着性	
	種類*1	量*2									1次付着 *10	2次付着 *11
1	無し	0	T-1	無し	1.5×10^{16}	○	×	7	23	○	○	○
2	無し	0	T-2	無し	1.2×10^{16}	○	△	8	25	○	○	○
3	無し	0	T-3	無し	2.1×10^{16}	○	△	7	23	○	○	○
4	無し	0	T-1	S-1	1.3×10^{16}	○	×	8	25	○	○	○
5	無し	0	T-1	S-2	1.0×10^{16}	○	×	8	25	○	○	○
6	無し	0	T-3	S-2	1.8×10^{16}	○	△	7	23	○	○	○
7	F	3	T-1	無し	9.3×10^{15}	○	○	8	25	○	○	○
8	I	3	T-1	無し	1.0×10^{16}	○	○	8	25	○	○	○
9	F	3	T-2	無し	9.5×10^{15}	○	○	8	25	○	○	○
10	I	3	T-3	無し	1.1×10^{16}	○	○	8	25	○	○	○

*1～*11：表1と同じ。

【0046】実施例24～29

(工程1)表3に示すように、一般式(1)で表わされる含窒素化合物の所定量を含有する塗料を調製し、該塗料を自動車用ポリプロピレン製バンパー(表面抵抗； $1.0 \times 10^{16} \Omega$)に塗装、乾燥した後、該表面をコロナ放電処理した。直ちに、該表面の表面抵抗を測定し、塗膜状態を観察した。さらに、得られた塗膜の耐衝撃性を測定した。

【0047】(工程2)次に、上記で得た自動車用ポリプロピレン製バンパーをアースし、静電圧40KV、レシプロストローク400mm、吹き付け距離300mm、コンベア速度2.2m/分の塗装機(ランズバーク・ゲマ社製、 $\mu\text{BEL}30\phi$)で、メラミン系塗料(日本ビーケミカル社製、R-320)を静電塗装し、120℃で30分間乾燥後、膜厚、塗着効率および付着性を測定した。

【0048】実施例30

(工程1)表3に示すように、一般式(1)で表わされる含窒素化合物の所定量を含有する塗料を調製し、該塗料を添加剤入り自動車用ポリプロピレン製バンパー(表面抵抗； $5.2 \times 10^{11} \Omega$)に静電塗装、乾燥した後、該表面をコロナ放電処理した。直ちに、該表面の表面抵抗を測定し、塗膜状態を観察した。さらに、得られた塗膜の耐衝撃性を測定した。

【0049】ここで、添加剤入り自動車用ポリプロピレン製バンパーとは、一般式(1)で表わされる含窒素化合物(F)を0.5%含有する自動車用ポリプロピレン製バンパー(表面抵抗； $3.1 \times 10^{15} \Omega$)を、イソプロピルアルコールで洗浄・脱脂処理した後、コロナ放電

*処理(S-2)したものである。

【0050】(工程2)実施例24～29と同様に行なった。

【0051】実施例31

20 (工程1)表3に示すように、一般式(1)で表わされる含窒素化合物の所定量を含有する塗料を調製し、該塗料を添加剤入り自動車用ポリプロピレン製バンパー(表面抵抗； $4.5 \times 10^{11} \Omega$)に静電塗装、乾燥した後、該表面をコロナ放電処理した。直ちに、該表面の表面抵抗を測定し、塗膜状態を観察した。さらに、得られた塗膜の耐衝撃性を測定した。

【0052】ここで、添加剤入り自動車用ポリプロピレン製バンパーとは、一般式(1)で表わされる含窒素化合物(I)を0.5%含有する自動車用ポリプロピレン製バンパー(表面抵抗； $3.1 \times 10^{15} \Omega$)を、コロナ放電処理(S-2)したものである。

【0053】(工程2)実施例24～29と同様に行なった。

【0054】比較例11～14

実施例24～29と同様に行なった。

【0055】次に、実施例24～31及び比較例11～14の結果を、表3及び表4にそれぞれ示す。これらの表から明らかなように、自動車用バンパー等の大型成形品の場合は、高電圧パルスを利用するコロナ放電処理が、塗膜物性、導電性及び塗着効率において優れた効果が確認された。また、実施例24～31においては塗膜の耐衝撃性が優れることが分った。

【0056】

【表3】

実 施 例	工 程 1							工 程 2				
	一般式(1)で表わ される含窒素化合物		原 料 塗 料 * 3	コロナ 放 電 処 理 * 4	表 面 抵 抗 (Ω) * 5	塗膜 状態 * 6	耐衝 撃性 * 7	膜厚 (μm) * 8	塗 着 効 率 (%) * 9	塗膜 状態 * 6	付着性	
	種類 * 1	量 * 2									1次 付着 * 10	2次 付着 * 11
24	F	0.5	T-1	S-2	4.6×10^{11}	○	○	33	59	○	○	○
25	F	3	T-1	S-2	8.1×10^{10}	○	○	34	60	○	○	○
26	F	8	T-1	S-2	3.1×10^{10}	○	◎	35	61	○	○	○
27	I	0.5	T-1	S-2	5.1×10^{11}	○	○	33	59	○	○	○
28	I	3	T-1	S-2	7.5×10^{10}	○	○	34	60	○	○	○
29	I	8	T-1	S-2	4.0×10^{10}	○	◎	35	61	○	○	○
30	F	3	T-1	S-2	8.2×10^{10}	○	○	34	60	○	○	○
31	I	3	T-1	S-2	7.9×10^{10}	○	○	34	60	○	○	○

* 1 ~ * 11 : 表1と同じ。

* 【表4】

【0057】

*

比 較 例	工 程 1							工 程 2				
	一般式(1)で表わ される含窒素化合物		原 料 塗 料 * 3	コロナ 放 電 処 理 * 4	表 面 抵 抗 (Ω) * 5	塗膜 状態 * 6	耐衝 撃性 * 7	膜厚 (μm) * 8	塗 着 効 率 (%) * 9	塗膜 状態 * 6	付着性	
	種類 * 1	量 * 2									1次 付着 * 10	2次 付着 * 11
11	F	3	T-1	S-1	— * 16	—	—	—	—	—	—	—
12	無	0	T-1	S-2	1.0×10^{16}	○	×	8	25	○	○	○
13	F	3	T-1	無 し	9.2×10^{15}	○	○	7	23	○	○	○
14	I	3	T-1	無 し	9.8×10^{15}	○	○	8	25	○	○	○

* : 電極間距離が小さい(1cm)ため、バンパーの処理は不可であった。

* 1 ~ * 11 : 表1と同じ。

※ 【図1】 本発明の一実施例で用いるコロナ放電処理装置の全体斜視図である。

【0058】

【発明の効果】 本発明によれば、導電性の低い樹脂から、著しく導電性を改良した樹脂成形体を、高い生産性で得ることができ、さらに、塗着効率に優れた静電塗装が可能であり、かつ該静電塗装により、表面外観に優れた樹脂成形体を得ることができる。また、予期せぬ効果として、得られる塗膜の耐衝撃性が向上する。

【0059】 樹脂成形体の中で、特に、バンパー等の自動車用部品等に有効である。

【図面の簡単な説明】

30 【図2】 高電圧パルス発生装置の回路構成を表わす回路図である。

【符号の説明】

10 樹脂成形品

20 対向電極

40 放電電極

60 誘電体

70 ローラコンベア

※ 500 高電圧パルス発生装置